DIE
BENZENYLAZOXIMMETHENYL-KARBONSÄURE
UND EINIGE IHRER
DERIVATE.

EIN BEITRAG
ZUR
KENNTNIS DER STICKSTOFFHALTIGEN ABKÖMMLINGE
DER
OXALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN
VORGELEGT
VON

ALOIS WURM
AUS
PADERBORN.

WARBURG.
DRUCK VON FRITZ QUICK.
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0135

Seinem teuren Bruder

Dr. Hermann J. Wurm

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

I.

Theoretischer Teil.

Die Oxalsäure bildet als zweibasische Säure, zwei Ammoniumsalze, das neutrale und das saure Ammoniumoxalat. Die meisten stickstoffhaltigen Derivate der Oxalsäure lassen sich aus diesen beiden Salzen ableiten, indem man denselben der Reihe nach ein, zwei, drei und vier Moleküle Wasser entzieht, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COONH_4. \end{matrix}$

Neutrales Salz. Oxaminsaures Ammoniak.

II. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2. \end{matrix}$

Oxamid.

III. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} - 3H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CN. \end{matrix}$

Oxaminsäurenitril.

IV. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN. \end{matrix}$

Dicyan.

V. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Saures Salz. Oxaminsäure.

VI. $\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COOH. \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > NH.$

Oxalimid.

Im Folgenden sei es mir gestattet, an der Hand der Litteratur eine kurze Uebersicht über diese aus den Ammoniumsalzen theoretisch sich ableitenden stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Oxalsäure zu geben. Angesicht's des umfangreichen Materials muss ich mich jedoch darauf beschränken die wichtigsten Arbeiten hervorzuheben.

Das aus dem neutralen Ammoniumsalz durch Entziehung eines Moleküls Wasser resultirende Derivat ist das Ammoniumsalz der unten zu besprechenden Oxaminsäure.

I. Oxamid und seine Derivate.

Bereits im Jahre 1817 nahm Bauhof wahr, dass bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Oxalsäureaethylaether ein weisser krystallinischer Körper ausfalle. Er hielt dieses Produkt für eine Verbindung der beiden angewandten Substanzen.

Dumas [1]) unterwarf im Jahre 1830 neutrales Ammoniumoxalat der trockenen Destillation und erhielt neben anderen Destillationsprodukten auch einen neuen Körper, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er näher studierte und dem er den Namen „Oxalamid“ oder „Oxamid“ beilegte. Die Konstitution desselben hatte er schon richtig erkannt, denn er sagt über dieselbe: „L'oxamide peut etre considérée comme un composé de cyanogène et d'eau ou bien comme un composé de deutoxide d'azote et d'hydrogène bi-carboné.“

Diese Versuche wurden von Liebig [2]) 1833 wiederholt,

[1]) Annales de Chimie et de Physique, Tom. 44. p. 129.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. 9. S. 11 und 129.

und derselbe fand, dass das Oxamid von Dumas identisch sei mit dem von Bauhof auf nassem Wege erhaltenen Körper. Bei den Versuchen des letzteren hatten also Ammoniak und Oxalsäureester nach folgender Gleichung auf einander gewirkt:

$$\begin{array}{l} CO\,O\,C_2H_5 \\ | \\ CO\,O\,C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} H\,NH_2 \\ + \\ H\,NH_2 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{array} \quad + \; 2\,C_2H_5\,.\,OH.$$

Ausserdem entsteht Oxamid noch bei verschiedenen Vorgängen. So ist besonders das Dicyan im Stande unter Zuhilfenahme gewisser Reagentien die Elemente des Wassers aufzunehmen und sich so in Oxamid umzuwandeln. Im Jahre 1860 entdeckte Liebig [1]), dass Wasser, welches mit Cyangas gesättigt ist und dem wenig Aldehyd zugesetzt wird, allmählich weisse Krusten von Oxamid absetzt. Der Aldehyd tritt hierbei nicht in Reaktion, sondern vermittelt nur, dass das Cyangas zwei Moleküle Wasser aufnimmt:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} \quad + 2\,H_2O = \quad \begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CO\,.\,NH_2. \end{array}$$

Zugleich bildet sich auch wenig Ammoniumkarbonat.

Schmitt und Glutz [2]) beobachteten, dass wässerige konzentrirte Chlor- und Jodwasserstoffsäure eingeleitetes Cyangas ebenfalls in Oxamid und Ammoniumoxalat umwandeln.

Attfield [3]) fand, dass aus einer wässerigen Lösung von Blausäure, gemischt mit Wasserstoffsuperoxyd nach mehrtägigem Stehen sich Oxamid abscheidet:

$$2\,CNH + H_2O = C_2O_2\,(NH_2)_2,$$

während Radziszewsky [4]) sofortige quantitative Umwandlung von Cyangas in wässeriger Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Oxamid unter gleichzeitiger Sauerstoffentwickelung feststellte:

$$(CN)_2 + 2\,H_2O_2 = C_2O_2\,(NH_2)_2 + O_2.$$

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113. S. 246.
[2]) Berichte der deutsch-chemischen Gesellschaft 1868, I. S. 66.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 128. S. 128.
[4]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1885, XVIII. S. 355.

In geringer Menge entsteht Oxamid ferner bei der Oxydation von Ferrocyankalium mit Salpetersäure [1]); nach Attfield beim Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd, Cyankali und wenig Schwefelsäure [2]):

$$CNH + H_2O + O = C_2O_2(NH_2)_2.$$

Die beste Darstellungsmethode für grössere Quantitäten des Körpers ist die Behandlung von Oxalsäureäthylester mit Ammoniak. Bei der trockenen Destillation von Ammoniumoxalat erhält man selbst beim vorsichtigsten Erhitzen nicht mehr, wie 4 bis 5% des angewandten Salzes als Oxamid, da die Zersetzung nicht glatt nach der Theorie vor sich geht, sondern sich zu gleicher Zeit noch Kohlensäure, Ammoniak, Cyan und Kohlenoxyd bilden. Besser wird die Ausbeute, wenn man das Ammoniumoxalat mit Ammoniumsulfat oder mit Salmiak mengt und dies Gemenge der Destillation unterwirft

Substituirte Oxamide.

Der Wasserstoff der beiden Amidogruppen des Oxamids ist zum Teil oder auch ganz ersetzbar durch organische Radikale. Diese Substitution kann verschieden sein, je nachdem z. B. zwei einwertige Gruppen den Wasserstoff derselben Amidogruppe oder beider Amidogruppen vertreten. Der Theorie nach sind fünf verschiedene Typen für die substituirten Oxamide möglich, deren allgemeine Formeln hier zusammengestellt seien. „R“ bedeutet in denselben ein einwertiges Radikal.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CO.NHR \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}; \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CO.NHR \\ | \\ CO.NHR \end{matrix}; \qquad \text{III.}\quad \begin{matrix} CO.NR_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix};$$

$$\text{IV.}\quad \begin{matrix} CO.NR_2 \\ | \\ CO.NHR \end{matrix}; \qquad \text{V.}\quad \begin{matrix} CO\,NR_2 \\ | \\ CO\,NR_2 \end{matrix}.$$

[1]) Jahresbericht der Chemie (Giessen), 1849. S. 293.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 128. S. 128.

Die Verbindungen von Typus II und III sind isomer. Bezeichnet R in den Formeln II und V verschiedene Radikale, so heissen die Körper gemischte Oxamide.

Die ersten substituirten Oxamide wurden von Wurtz [1]) im Jahre 1850 dargestellt und zwar gehörten dieselben der Gruppe II. an. Er erhielt durch Einwirkung von Methylamin auf Oxalsäureaethylester in wässeriger Lösung das erste Glied der disubstituirten Reihe, das Dimethyloxamid:

$$\begin{array}{l} CO.NH.CH_3 \\ | \\ CO.NH.CH_3. \end{array}$$

Durch Anwendung von Aethylamin und Amylamin entstanden Diäthyl- resp. Diamyloxamid [2]), und Wurtz stellte so fest, dass die disubstituirten Oxamide vom Typus II. sich allgemein bilden durch Einwirkung von primären Aminen auf Oxalsäureester:

$$\begin{array}{l} CO\,|\,O\,C_2H_5 \\ | \\ CO\,|\,O\,C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} H\,|\,NHR \\ \\ H\,|\,NHR \end{array} \quad = \begin{array}{l} CO.NHR \\ | \\ CO.NHR \end{array} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Wallach [3]), der sich behufs Darstellung von Oxalinen, einer unten näher zu besprechenden Körperklasse, mit den substituirten Oxamiden sehr viel beschäftigte, stellte zuerst einfache Substitutionsderivate des Oxamids dar, indem er die Ester der Alkyloxaminsäuren mit wässerigem Ammoniak behandelte:

$$\begin{array}{l} CO.NHR \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CO.NHR \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

So bekam er durch Einwirkung von Aethyloxamäthan (Aethyloxaminsäureäthylester) auf Ammoniak das Monoäthyloxamid:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_2H_5 \\ | \\ CO.NH_2, \end{array}$$

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III. Tom. 30. p. 464.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III. Tom. 30. p. 490, 494.

[3]) Annalen der Chemie 1876, Bd. 184. S. 57 ff und Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1881, XIV. S. 735.

und durch Anwendung von Methyloxamäthan das erste Glied, das Monomethyloxamid.

Wurde statt des Ammoniaks ein primäres Amin genommen, so entstanden gemischt disubstituirte Derivate, z. B.:

$$\begin{array}{l} CO.NH.CH_3 \\ | \\ CO\,O\,CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ .NH.C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.NH.CH_3 \\ | \\ CO.NH.C_2H_5 \end{array} + CH_3.OH.$$

Methyloxamethan. Aethylamin. Methyläthyloxamid.

Den ersten Repräsentanten der Gruppe III entdeckte A. W. Hofmann [1]) bei seinen Untersuchungen über die Amine. Er beobachtete, dass durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Diäthyloxaminsäureäthylester das Isodiäthyloxamid sich bilde:

$$\begin{array}{l} CO.N(C_2H_5)_2 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CO.N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Die höheren Homologen lassen sich auf analoge Weise darstellen.

Indem Wallach [2]) statt des Ammoniaks eine wässerige Aethylaminlösung einwirken liess, kam er zu einem trisubstituirtem Produkte, dem Triäthyloxamid:

$$\begin{array}{l} CO.N.(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.NH\,(C_2H_5). \end{array}$$

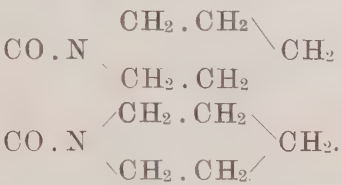
Es ist selbstverständlich, dass durch andere primäre Amine gemischt trisubstituirte Derivate sich gewinnen lassen.

Die Versuche, die Wallach anstellte, um zu einem vierfach substituirtem Oxamid zu gelangen, haben teilweise zu negativem Ergebnisse geführt, teilweise sind sie noch nicht erledigt, so dass heute ein Körper von der Formel

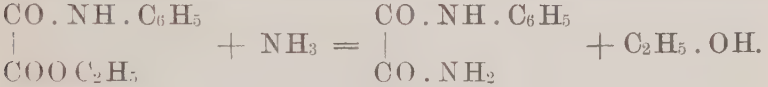
$$\begin{array}{l} CO.NRR \\ | \\ CO.NRR \end{array}$$

[1]) Comptes rendus, Tom. L II. p. 902 und Jahresbericht 1861. S. 506.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 214. S. 266.

nicht bekannt ist. Ein anderes substituirtes Oxamid, in dem statt je zwei einwertiger Radikale eine zweiwertige Gruppe eingetreten ist und sämmtlichen vertretbaren Wasserstoff der Amidogruppen ersetzt hat, stellte Kamensky [1]) und kurz danauf Schotten [2]) durch Erhitzen von Piperidin mit Oxalsäureester dar; es ist das Oxalpiperidid mit der Formel

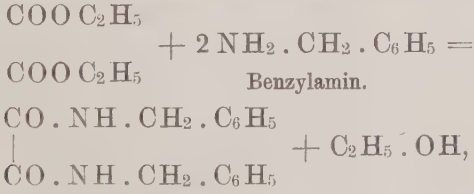


Wie durch Radikale der aliphatischen Reihe, so kann auch der Amidowasserstoff im Oxamid durch aromatische Gruppen ersetzt werden. Im Allgemeinen sind die Bildungsweisen denen in der Fettreihe analog. So entstehen auch hier monosubstituirte Derivate durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Alkyloxaminsäuren in wässeriger Lösung:



Phenyloxaminsäureester. — Monophenyloxamid, Oxanilamid.

Disubstituirte Oxamide entstehen auch hier aus der Wechselwirkung zwischen Oxalsäureäthylester und primären Aminen:



Benzylamin. — Dibenzyloxamid.

und disubstituirt-gemischte Derivate aus Alkyloxaminsäureestern mit Hülfe primärer Amine:

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 214. S. 278.

[2]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1880, XIII. S. 426.

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + NH_2.C_2H_5 = \begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.C_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Aethylphenyloxamid.

Eine den aromatischen Disubstitutionsprodukten eigene Bildungsweise ist die Erhitzung der neutralen Oxalate aromatischer Basen. Dieselben geben Wasser ab und gehen in die entsprechenden Oxamide über. So erhielt Gerhardt [1]) durch Erhitzen von Anilinoxalat auf 180° das Diphenyloxamid oder Oxanilid

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_5. \end{array}$$

O. Fischer [2]) stellte das Nitrosoderivat dar

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_5 \\ | \qquad\quad C_6H_5 \\ CO.N \qquad\quad NO. \end{array}$$

wie auch das o.,- m.- und p.- Dinitroderivat von Hübner und Rudolf [3]) gewonnen wurde. Das o-Derivat, erhalten durch Erhitzen des o-Nitranilinoxalates, geht bei der Reduktion in eine Anhydrobase, das sog. Anhydroxanilid über:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH \end{array} C - C \begin{array}{l} N \\ \diagup\!\!\diagdown \\ NH \end{array} C_6H_4.$$

Mixter und Walter [4]) nitrirten Oxanilid mit Salpetersäure und bekamen auf diese Weise ausser den schon erwähnten Dinitrooxaniliden auch Tetra- und Hexanitrooxanilid.

Analog der Darstellung des Oxanilids erhitzte Weiss Ortho- und Paratoluidinoxalat und kam zu dem nächst höheren Homologen, dem Ditoloyloxamid oder Oxaltoluid.

Ferner wurden dargestellt von Gentz [5]) das Oxalyl-m.-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 60. S. 308.
[2]) Berichte der deutsch-chemischen Gesellschaft 1877, X. S. 960.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 209. S. 371.
[4]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1888, XXI. Ref. S. 53.
[5]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1870, III. S. 227.

und p.-Xylid, von Zinin [1]) aus oxalsaurem α-Napthylamin das Oxalyl-α-Napthalid

$$CO . NH . C_{10}H_7$$

$$CO . NH . C_{10}H_7,$$

von Mauthner und Suida [2]) aus Oxal-ps-Cumidsäure das Oxal-ps-Cumid. Beim Erhitzen von oxalsaurem Benzidin bildet sich Oxalylbenzidid:

$$\begin{array}{l} CO . NH . C_6H_4 \\ | \qquad\quad | \\ CO \quad NH . C_6H_4. \end{array}$$

Eine andere allgemeine Bildungsweise der disubstituirten aromatischen Oxamide beruht auf der Zersetzung der Cyanverbindungen des Anilins und seiner Homologen durch Salzsäure oder Eisessig. So liefert Cyananilin Monophenyloxamid [3]); Cyanbenzylamin Dibenzyloxamid [4]); Cyan-o-toluidin Mono- und Di-o-tolyloxamid [5]); Cyan-m- und -p-toluidin Mono-m- und -p-tolyloxamid [6]). Auch Alkoholanilide sind in die Amidogruppen des Oxamids eingeführt. Sendtner [7]) liess 1879 alkoholisches Ammoniak auf Dimethyl-p-phenylendiaminoxaminsäureester einwirken und erhielt ein Oxamid von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CO . NH . C_6H_4 . N . (CH_3)_2 \\ | \\ CO . NH_2, \end{array}$$

das Mono-p-amidodimethylphenyloxamid. Das entsprechende Derivat, welches in beiden Amidogruppen den Atomcomplex des Dimethylanilins enthält, konstituirt nach der Formel

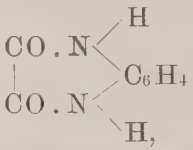
$$CO . NH . C_6H_4 . N (CH_3)_2$$

$$CO . NH . C_6H_4 . N (CH_3)_2,$$

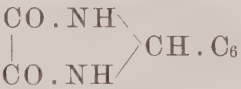
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 108. S. 228.
[2]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1888, XX Ref. S. 791
[3]) A. W. Hofmann, Annalen der Chemie, Bd. 73. S. 180.
[4]) Strakosch, Berichte der deutsch-chem. Ges. 1872, V. S. 694.
[5]) Bladin, Berichte 1884, XVI Ref. S. 47.
[6]) Bladin, Berichte 1884, XVI Ref. S. 284.
[7]) Berichte 1879, XI. S. 532.

entsteht aus der Einwirkung von Oxaläther auf Dimethyl-p-phenylendiamin.

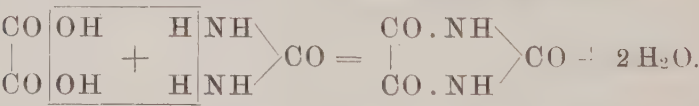
Ihrer eigentümlichen Konstitution wegen seien noch erwähnt das von Klusemann[1]) aus m-Phenylendiamin und Oxaläther gewonnene m-Phenylenoxamid



und das von Medicus[2]) durch Erhitzen von Bittermandelöl (1 Mol.) mit Oxamäthan (2 Mol.) erhaltene Benzylidenoxamid



In allen, bis jetzt angeführten substituirten Oxamiden waren nur indifferente oder basische Gruppen eingeführt, so dass sich die substituirten Oxamide selbst indifferent oder basisch verhielten. Doch sind auch sauerstoffhaltige Reste im Stande, den Amidwasserstoff zu ersetzen und die daraus resultirenden Produkte zeigen ein vollständig anderes Verhalten. Sie sind entweder wirkliche Säuren, oder besitzen doch einen säureähnlichen Charakter. Zu letzteren gehört der Oxalylharnstoff, der sich unter anderen auch aus Oxalsäure und Harnstoff durch Wasserentziehung bildet:



Bei ihm wird der Säurecharakter durch die beiden an Carbonyle gebundenen Imidgruppen bedingt, deren Wasserstoff sowohl durch Metalle wie durch Alkyle ersetzt werden kann.

Von Derivaten, welche die Karboxylgruppe erhalten ist aus der aliphatischen Reihe nur eins bekannt, nämlich der aus der Einwirkung von Alanin (α-Amidopropionsäure) auf

[1]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1874, VII. S. 1263.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 157. S. 50.

Oxaläther hervorgehende Oxaldiamido-α-propionsäurediäthylester [1]):

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ CO.NH.CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad COO\,C_2H_5 \\ CO.NH.CH \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3. \end{array}$$

Aus der aromatischen Reihe erhielt Schiff [2]) im Jahre 1874 durch Schmelzen des Benzamoxalsäureesters die Oxalyldibenzamsäure:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.COOH \\ \boxed{\begin{array}{l} COO\,C_2H_5 \\ COO\,C_2H_5 \end{array}} \qquad = \begin{array}{l} COO\,C_2H_5 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + \\ CO.NH.C_6H_4.COOH \\ \qquad\quad CO.NH.C_6H_4.COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO.NH.C_6H_4.COOH. \end{array}$$

Derselbe stellte auch mehrere Derivate der Säure dar. Im folgenden Jahre beobachtete Griess [3]), dass dieselbe Säure durch Schmelzen von wasserfreier Oxalsäure mit m-Amidobenzoësäure entsteht. Eine Oxalamidobenzoësäure bildet sich bei längerem Kochen der Karboxamidocarbimidamidobenzoësäure:

$$\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + H_2O = \\ C \quad (NH).NH.C_6H_4.COOH \\ \qquad CO.NH_2 \\ \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad + NH_3. \\ \qquad CO.NH.C_6H_4.COOH \end{array}$$

Schiff stellte von dieser Säure ebenfalls mehrere Derivate dar.

[1]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1885, XVIII. S. 490.
[2]) Berichte 1884, XVII, S. 401 u. Annalen der Chemie, Bd. 232. S. 138.
[3]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1885, XVIII. S. 2411.

Thiooxamide.

Da der Schwefel, als zweiwertiges, dem Sauerstoff sehr nahe stehendes Element, in vielen organischen Verbindungen durch Ersetzung des Sauerstoffs sog. Thioderivate bildet, so war es auch vorauszusehen, dass er im Oxamid an Stelle des Sauerstoffs treten und Thiooxamide bilden werde.

Weddige [1]) brachte Thiooxaminsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak zusammen und erhielt das Monothiooxamid:

$$\begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

von dem er auch das Aethyl- und Methylsubstitutionsprodukt darstellte.

Völckel [2]) leitete Cyangas in eine alkoholische Natriumsulfhydratlösung und behandelte die zuerst entstandene Natriumverbindung mit Salzsäure, wodurch sich das Dithiooxamid gewöhnlich Rubeanwasserstoff genannt bildet. Derselbe schiesst aus der Lösung in rothen Krystallen an.

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} NaHS \\ | \\ NaHS \end{matrix} = \begin{matrix} CS.NHNa \\ | \\ CS.NHNa, \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CS.NHNa \\ | \\ CS.NHNa \end{matrix} + 2\,HCl = \begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

Das Diäthylsubstitutionsprodukt dieses Thiooxamides bekam Wallach [3]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorides

$$\begin{matrix} CCl_2\,NH.C_2H_5 \\ | \\ CCl_2\,NH.C_2H_5. \end{matrix}$$

Oxaline.

Das Oxamid und besonders seine substituirten Derivate sind in neuerer Zeit von O. Wallach und seinen Schülern

[1]) Journal für praktische Chemie, 2. Serie. Bd. 9. S. 137.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 38. S. 315.
[3]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1879, XII. S. 1064.

zum Gegenstand eingehenden Studiums gemacht, und zwar um die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide kennen zu lernen. Schon früher hatte A. W. Hofmann [1]) sowie Mendelejeff [2]) darauf aufmerksam gemacht, dass man durch Wasserentziehung aus substituirten Säureamiden zu Körpern kommen müsse, welche den gewöhnlichen Nitrilen isomer seien. Auch hatte bereits im Jahre 1850 Wurtz [3]) versucht, — dem Dimethyl- und dem Diäthyloxamid durch Phosphorsäureanhydrid Wasser zu entziehen, allein ohne Erfolg. Diese Versuche wurden im Anfange der siebziger Jahre von Wallach [4]) wieder aufgenommen, jedoch statt des Phosphorsäureanhydrides Phosphorpentachlorid angewandt. Er zog die verschiedensten Säureamide in den Bereich seiner Untersuchungen; hier haben wir uns jedoch nur mit seinen Untersuchungen an Derivaten des Oxamids zu befassen. Die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Arbeiten lassen sich, soweit sie die Oxamide betreffen, in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen:

1. Phosphorpentachlorid wirkt auf Amide in erster Linie so, wie schon Gerhardt [5]) behauptete, dass chlorhaltige Zwischenprodukte entstehen. Der Sauerstoff wird in allen Fällen durch Chlor ersetzt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.NHR \\ | \\ CO.NHR_1 \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2.NHR \\ | \\ CCl_2.NHR_1 \end{matrix} + 2POCl_3,$$

wobei R und R_1 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

2. Beim schwachen Erwärmen (schon durch die Reaktionswärme) verlieren diese durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide entstehenden Amidchloride zwei Moleküle Salzsäure:

---

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1870, III. S. 826.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1868. S. 658.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 30. p. 490.
[4]) Annalen der Chemie 1877. Bd. 184. S. 1 ff.
[5]) Annalen der Chemie, Bd. 108. S. 219.

$$\begin{matrix} COCl.NHR \\ | \\ CCl_2Cl.NHR_1 \end{matrix} = 2\,HCl + \begin{matrix} Cl \\ | \\ C = NR \\ | \\ C \quad NR_1 \\ | \\ Cl. \end{matrix}$$

Die entstehenden Produkte sind als Imidchloride zu bezeichnen.

3. Durch Einwirkung von Wasser sowohl auf die Amid- wie Imidchloride werden die Ausgangsmaterialien, die Amide zurückgebildet.

4. Durch weiteres Erhitzen gelingt es, aus dem Imidchlorid noch ein Molekül Salzsäure abzuspalten und es entstehen Körper mit ausgeprägtem basischen Charakter, welche durch Wasser nicht mehr verändert werden. Dieselben enthalten noch ein Atom Chlor, können durch geeignete Mittel jedoch leicht in chlorfreie Basen übergeführt werden.

Wallach [1]) begann seine Untersuchungen mit dem Diäthyloxamid. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorides ging nach den angeführten allgemeinen Gleichungen vor sich und er erhielt das Amidchlorid

$$\begin{matrix} CCl_2 . NH . C_2H_5 \\ | \\ CCl_2 . NH . C_2H_5 \end{matrix}$$

und aus demselben das Imidchlorid

$$\begin{matrix} ClC = N . C_2H_5 \\ | \\ ClC = N . C_2H_5. \end{matrix}$$

Den Körper, der durch Abspaltung eines Moleküls Salzsäure aus letzterem entsteht, und dem die Bruttoformel $C_6H_9ClN_2$ zukommt, nannte er Chloroxaläthylin, während er den Atomkomplex $C_6H_{10}N_2$, entstanden durch Ersetzen des Chlors durch Wasserstoff „Oxaläthylin“ bezeichnete. Der neue Körper, eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche bei 217—218° siedet und in der Kälte zu Krystallen erstarrt, erwies sich als eine wohlcharakterisirte Base, welche mit Säuren Salze sowie mit vielen Schwermetallen Doppelverbindungen bildet. Mit Haloid-

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 184. S. 33.

verbindungen der Alkoholradicale vereinigt er sich zu Additionsprodukten, z. B. Chloroxaläthylinmethyljodid $C_5H_9ClN_2 . JCH_3$.

Durch analoge Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyloxamid erhielt Wallach und Boehringer [1]) den Körper $C_4H_5ClN_2$, das Chloroxalmethylin, welches sich in allen Beziehungen als ein niederes Homologes des ersterhaltenen Körpers erwies. Da die beiden, bis dahin vorliegenden Repräsentanten der neuen Körpergruppe sich um die Differenz C_2H_4 unterschieden, so war zu erwarten, dass das zwischenliegende Glied aus der Verbindung

$$CO . NH . CH_3$$

$$CO . NH . C_2H_5$$

entstehen werde. Wallach und West stellten dieses Methyläthyloxamid zuerst dar und erhielten auch durch Phosphorpentachlorid das Glied $C_5H_7ClN_2$, das Chloroxalmethäthylin. Die Zahl dieser Basen wurde von Wallach und seinen Schülern noch weiter vermehrt. Die stellten dar das Chloroxalpropylin $C_5H_{13}ClN_2$, das Chloroxalallylin $C_8H_9ClN_2$, das Chloroxalisoamylin $C_{12}H_{21}ClN_2$ und andern mehr.

Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Chloroxaläthylin, welches in Petroleumäther gelöst war, vereinigten sich zwei Moleküle unter Chloraustritt zu Dioxaläthylin $C_{12}H_{18}N_4$. Wurde hingegen die Chlorbase in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, oder dieselbe mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so entstehen die chlorfreien Basen. So hatten Wallach's Studien zur Kenntnis zweier Reihen von neuen Basen geführt. Der einen Reihe kommt die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}N_2$ zu und der Entdecker legte ihnen den gemeinschaftlichen Namen „Oxaline“ bei, während in der anderen Reihe ein Wasserstoffatom durch Halogene ersetzt ist und derselben die gemeinsame Formel $C_nH_{2n-3}RN_2$ zukommt. R bedeutet ein Halogen [2]).

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 184. S. 50.

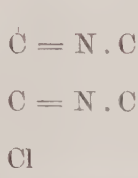
[2]) Diese aufgestellten Formeln gelten nur, wenn es sich um Körper, welche die Reste der Grenzalkohole enthalten, handelt.

Zur vollständigen Kenntnis dieser neuen Körper erübrigte es noch, ihre Konstitution aufzuklären. Bei diesen Versuchen stiessen Wallach und seine Mitarbeiter auf ungeahnte Schwierigkeiten. Man wusste nur, dass diese Körper aus den Imidchloriden der substituirten Oxamide durch Abspaltung eines Moleküls Salzsäure entstehen. Um Aufklärung über die Atomgruppirung im Molekül zu erhalten, wurden die Basen über Kalk destillirt und Wallach erhielt ausser anderen Destillationsprodukten eine Flüssigkeit, welche bald zu glänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 137° erstarrten. Der Körper hat basische Eigenschaften und die Analyse wies ihm die Bruttoformel $C_3H_6N_2$ zu. Es lag mithin ein Isomeres des Oxalmethylins vor, welchem der Name Paraoxalmethylin beigelegt wurde. Das Studium der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers zeigte, dass er eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von Wyss [1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal erhaltenen Glyoxalins $C_3H_4N_2$ habe. Da beide Substanzen um CH_2 sich unterscheiden, so lag die Vermutung nahe, dass das Paraoxalmethylin ein Homologes des Glyoxalins sei. Dieses Paraoxalmethylin hatte sich sowohl aus Oxalmethylin, als auch aus Oxaläthylin gebildet; aus ersterem konnte es also nur durch innere molekulare Umlagerung, aus letzterem durch Abspaltung von Aethylen C_2H_4 hervorgegangen sein. Weitere Untersuchungen, welche 1881 H. Goldschmidt [2]) und im Anschlusse daran wiederum Wallach [3]) anstellte, führten zu dem Endergebnis, dass das Oxalmethylin identisch mit dem methylirten Glyoxalin sei, dass dem isomeren Paraoxalmethylin, entstanden durch molekulare Umlagerung des Oxalmethylins eine andere Konstitution zukomme, und dass dasselbe identisch sei mit dem Glyoxaläthylin [4]), entstanden durch Einwirkung von Ammoniak

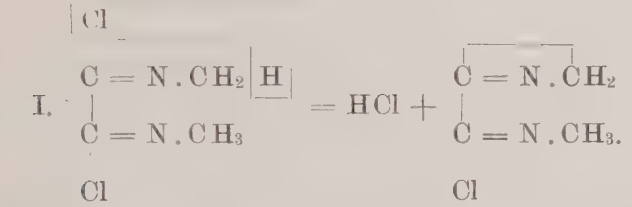
[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1877. Bd. X. S. 1365.
[2]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1881. Bd. XIV. S. 1844.
[3]) Annalen der Chemie. Bd. 214. S. 318.
[4]) Radziszewsky, Berichte 1883. Bd. XVI. S. 487.

auf ein Gemenge von Glyoxal und einem Aldehyd [1]); ferner, dass das Oxaläthylin identisch sei mit dem Aethylglyoxalin. Mit diesen Entdeckungen war die Frage nach der Konstitution der Oxaline und Glyoxaline dieselbe geworden.

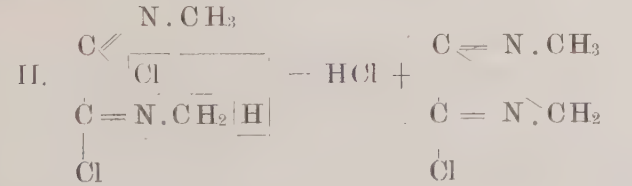
Wallachs [2]) Ansicht über die Atomgruppirung und Atombindung im Molekül dieser Körper, sowie seine Begründung ist kurz folgende. Die neuen Basen entstehen durch Salzsäureabspaltung aus den Imidchloriden, deren niedrigsten Gliede die Formel



zuerkannt werden muss. Diese Abspaltung ist nun auf doppelte Art zu denken:

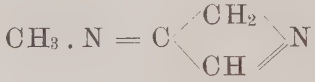


Diese Formel wird man verwerfen müssen, da sie einen Imidchloridrest enthält, in denen das Chlor erfahrungsmässig lose gebunden ist, während in den Chloroxalinen das Chlor sehr fest haftet.

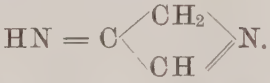


[1]) Berichte 1882, Bd. XV, S. 2706 und 1884, Bd. XVII. S. 2402.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 214. S. 317.

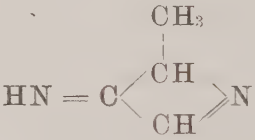
Diese Formel hält Wallach für die wahrscheinlichste und in der Voraussetzung, dass beim Austausch des Chlors gegen Wasserstoff innerhalb des Moleküls keine Umlagerung stattfindet, nimmt er für das Oxalmethylin oder Methylglyoxalin die Formel



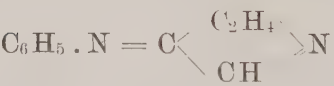
an, und daher für das Glyoxalin



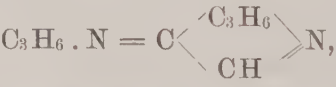
Da das Paraoxalmethylin aus dem Methylglyoxalin durch innere Atomverschiebung entstanden, so könnte man für dasselbe die Formel



aufstellen. Analog gab Wallach dem Oxaläthylin dann die Formel

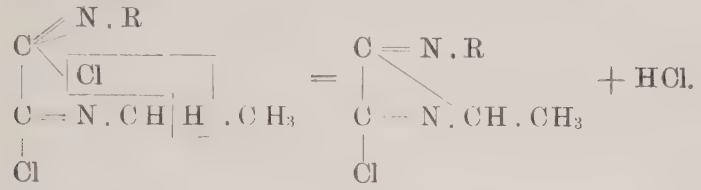


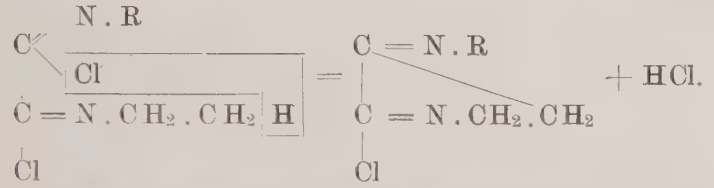
und dem Oxalpropylin



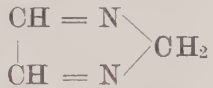
wobei er es unentschieden lässt, ob die Gruppe C_2H_3 im Oxaläthylin eine Aethylen- (— CH_2 . CH_2 —) oder Aethyliden- (CH_3 . CH =) Gruppe ist, und ebenso, ob C_3H_6 im Oxalpropylin eine Propyl- (CH_3 . CH_2 . CH —) oder Trimethylen- (— CH_2 . CH_2 . CH_2 —) Gruppe sei. Welche Atomgruppirung in Wirklichlichkeit vorliegt, ist natürlich dadurch bedingt, ob der zur Bildung der austretenden Salzsäure nötige Wasser-

stoff dem Stickstoff nahe oder fern steht, wie das folgende Beispiel erläutert:





Kurze Zeit nach Veröffentlichung dieser Wallach'schen Formeln stellte Radziszewsky für das Glyoxalin die Formel



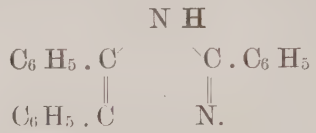
auf, welche dasselbe als eine tertiäre Base hinstellt. Da jedoch im Glyoxalin ein Wasserstoffatom bei Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali durch Alkyle ersetzt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass in ihm eine Imidgruppe vorhanden und es als sekundäre Base aufzufassen sei, mit welchem Umstande diese Formel fällt. Aus demselben Grunde ist auch die von Radziszewsky für das Paraoxalmethylin aufgestellte Formel hinfällig

da dasselbe ebenfalls eine sekundäre Base ist.

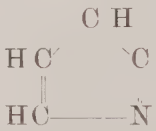
Franzis Japp [1]) basirte sodann seine Konstitutionsformel für das Glyoxalin auf die Analogie, welche zwischen ihm und dem Lophin besteht. Wie das Glyoxalin aus der Ein-

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1882, XV. S. 2418.

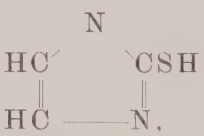
wirkung von Ammoniak auf das Glyoxal mit Aldehyd hervorgeht, ebenso entsteht aus der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil mit Benzaldehyd das Lophin [1]). Diesem Körper kommt nach den Untersuchungen des genannten Chemikers folgende Konstitution zu:



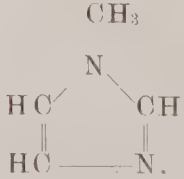
Dem Glyoxalin schrieb er also die Formel



zu, welche obwohl kein experimenteller Beweis vorlag, von den meisten Chemikern als die richtige angesehen wurde. Dieser fehlende Beweis ist erst in neuester Zeit von Wohl und Markwald [2]) erbracht. Dieselben gelangten bei ihren Untersuchungen über die Kondensationsprodukte aus Amidoacetal zu einem Körper mit der Konstitution



dem sog. *r*-Methylimidazoyl-μ-merkaptan, welches sich durch Oxydation in eine Verbindung



[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1882, XV. S. 1493 und 2412.
[2]) Berichte 1889, XXII. S. 1359

das r-Methylimidazol überführen lässt. Diese Substanz erwies sich als identisch mit dem Methylglyoxalin oder Oxalmethylin. Somit dürfte wohl die Japp'sche Glyoxalinformel als die richtige zu bezeichnen sein. Der einzige Umstand, der noch dagegen sprechen könnte ist der, dass es schwierig ist, die Bildung eines so konstituirten Körpers aus Dimethyloxamid mittelst Phosphorpentachlorid einfach zu erklären, indessen hat bereits Wallach einen Weg angedeutet, auf welchem diese Reaktion auch zu einem nach der Japp'schen Formel aufgebauten Körper führen kann. Dieser Weg ist folgender [1]): Phosphorpentachlorid erzeugt aus Dimethyloxamid das Tetrachlorid

$$CCl_2 . NH . C_2H_5$$

$$CCl_2 . NH . C_2H_5.$$

Aus diesem kann auch nach folgender Gleichung zwei Moleküle Salzsäure abgespalten werden:

Nimmt man nun an, dass die nascirende Salzsäure die Bindung der beiden Kohlenstoffatome unter Addition der Elemente eines Moleküls Salzsäure sprengt, so käme man zu folgender Verbindung:

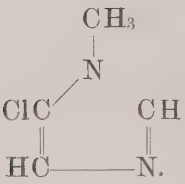
$$Cl \cdot C\,Cl_2 \cdot N \cdot CH_2$$

$$H \cdot C \qquad N \cdot CH_2H.$$

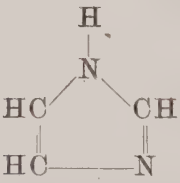
Treten aus dieser dann die umschriebenen Atome als zwei Moleküle Salzsäure aus, so würde die punktirt angedeutete Bindung eintreten

und das Chlormethyloxalin mit der Japp'schen Konstitution resultiren:

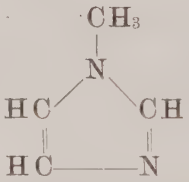
[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1883, XVI. S. 546.



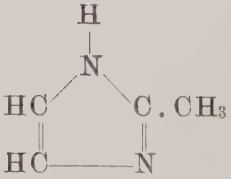
Ob und in wie weit diese Mutmassungen Wallach's der Wirklichkeit entsprechen, muss dahin gestellt bleiben, jedenfalls ist die Bildung eines Körpers mit obiger Konstitution aus Dimethyloxamid damit möglich gemacht und die letzte Schwierigkeit nicht als unüberwindbar hingestellt. Den Oxalinen muss demnach nach dem heutigen Standpunkt der Frage die Japp'sche Formel zugesprochen werden. Nach ihr besitzen die einzelnen Glieder dieser Körperklasse also folgende Struktur:



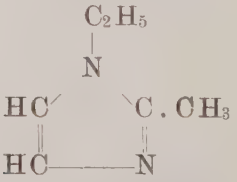
Glyoxalin.



Methylglyoxalin.
Oxalmethylin.



Glyoxaläthylin.
Paraoxalmethylin.



Aethylglyoxaläthylin.
Oxalmethylin.

II. Oxaminsäurenitril und seine Derivate.

Der sich durch Abspaltung dreier Moleküle Wasser aus dem neutralen Ammoniumoxalat theoretisch herleitende Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CN \end{matrix}$$

kann aufgefasst werden als das Nitril der Oxaminsäure

$$\begin{matrix} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ COOH, \end{matrix}$$

oder als Amid der Cyankohlensäure

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CN. \end{matrix}$$

Seine Darstellung aus Ammoniumoxalat, Oxamid oder Oxaminsäure ist bislang nicht gelungen. Beketow erhielt ihn durch Sättigen von 96% Essigsäure mit Cyangas, Erhitzen und dann mehrmonatlichem Stehen der Lösung. Dabei bildet sich durch Wasseraufnahme aus dem Cyangase Oxamid und der neue Körper, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 3\,H_2O = \begin{matrix} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CN \end{matrix}$$

Beim Erhitzen auf 120° zerfällt er nach der Gleichung:

$$3\ C_2O\,N_2H_2 = 3\ \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3N_3O_3H_3}.$$

Durch Salzsäure nimmt er ein Molekül Wasser auf und geht in Oxamid über.

Ein Diäthylsubstitutionsprodukt erhielt Wallach [1]), als er Isodiäthyloxamid mit Phosphorpentachlorid behandelte. Die Bildung dieses Produktes entspricht der theoretischen durch Wasserentziehung aus dem betreffenden Oxamid:

$$\begin{matrix} CO\,.\,N\,.\,(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CO\,.\,N\,.\,(C_2H_5)_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + H_2O.$$

Durch Phosphorpentachlorid entsteht aus diesem Derivate Chloroxaläthylin.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 214. S. 264.

Griess [1]) beobachtete, dass durch Behandeln einer kalten Lösung von Cyancarbimidamidobenzoësäure in Salzsäure mit salpetriger Säure eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \\ | \\ CN, \end{array}$$

entstehe, welche ebenfalls hierher gerechnet werden muss und als Cyancarboxamidobenzoësäure bezeichnet wird.

Das Thioderivat, der sog. Flaveanwasserstoff, entsteht nach Voelckel [2]) durch Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff, Cyan und Wasser in gelben Krystallen; derselbe ist ziemlich unbeständig und zerfällt mit verdünnter Kalilauge nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CS\,.\,NH_2 \\ | \\ CN \end{array} + 2\,KOH + 2\,H_2O = \begin{array}{l} COOK \\ | \\ COOK \end{array} + H_2S + 2\,NH_3.$$

III. Oxalsäurenitril.

Als letztes aus dem neutralen Ammoniumoxalat durch Wasserentziehung resultirende stickstoffhaltige Oxalsäurederivat ist das Nitril derselben, gewöhnlich Dicyan genannt, anzuführen

$$\begin{array}{l} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N. \end{array}$$

Gay-Lussac [3]) stellte dasselbe zuerst durch Glühen des Cyanquecksilbers dar; Morren [4]) fand 1859, dass beim Ueberschlagen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre sich Kohle und Stickstoff zu Dicyan vereinigen. Theoretisch wichtig ist seine Bildung aus Ammoniumoxalat durch Glühen:

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1885, XVIII. S. 2415.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 38. S. 319.
[3]) Gilbert's Annalen der Physik. Bd. 53. S. 139.
[4]) Jahresbericht für Chemie 1859. S. 34.

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4\,H_2O.$$

Von seinen vielen Umsetzungen seien nur die erwähnt, welche Derivate der Oxalsäure liefern. Schon oben, beim Anführen der Raktionen, welche Oxamid liefern, wurde erwähnt, dass Cyan beim Behandeln mit starker wässeriger Chlor- oder Jodwasserstoffsäure in Oxamid übergehe, und dass ebenso Aldehyd und Wasserstoffsuperoxyd im Stande seien, Dicyan in das zugehörige Amid überzuführen. Wird Cyan mit starker überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2,0 erhitzt, so bildet sich neben Ammoniak und Aethan Oxalsäure.

Pinner und Klein [1]) fanden, dass durch Einwirkung von Salzsäure auf Dicyan in alkoholischer Lösung analog der Bildung der Imidoäther aus den Nitrilen sich das salzsaure Salz des Oximidoäthers bilde

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH + HCl = \begin{matrix} C\langle NH \\ | \quad O.C_2H_5 \\ | \quad O.C_2H_5 \\ C\langle N.H \end{matrix}, HCl,$$

welches Pinner [2]) dann durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in salzsaures Oxamidin überführte.

$$\begin{matrix} C\langle NH \\ | \quad O.C_2H_5 \\ | \quad O.C_2H_5 \\ C\langle NH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}.NH_2 = \begin{matrix} C\langle NH \\ | \quad NH_2 \\ | \quad NH_2 \\ C\langle NH \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1878, XI. S. 1481.

[2]) Berichte 1883. Bd. XVI. S. 1655.

IV. Oxaminsäure und ihre Derivate.

Balard [1]) erhielt im Jahre 1862 beim Erhitzen des sauren Ammoniumoxalates auf 220—230° zuerst das Halbamid der Oxalsäure, die sog. Oxaminsäure. Das Ammoniumsalz giebt dabei ein Molekül Wasser ab:

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Toussaint [2]) stellte durch Kochen von Oxamid mit wässerigem Ammoniak das Ammoniumsalz der Oxaminsäure dar; diese Bildung beruht einfach auf Wasseraufnahme, und das Ammoniak ist es, welche dieselbe vermittelt:

$$\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COONH_4. \end{matrix}$$

De Coppet [3]) fand, dass durch Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxalsäureäthylester ebenfalls das Ammoniumsalz entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_3 + H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Bei der Oxydation von Glycocoll mittelst Kaliumpermanganat bildet sich ebenfalls Oxaminsäure [4]):

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Als Nebenprodukte entstehen hierbei Oxalsäure und Kohlensäure.

[1]) Annales de Chim. et de Phys, Ser. 3. Tom. 4, p. 93.
[2]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1861.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 137. S. 105.
[4]) Engel, Jahresbericht der Chemie 1874. S. 847.

v. Pechmann und Wehsarg [1]) beobachteten die Entstehung der Oxaminsäure aus Dinitrosoaceton, als sie dasselbe mit Eisessig erhitzen. Ihre Bildung findet hier wahrscheinlich in zwei Phasen statt; es bildet sich zunächst Nitroessigsäure

$$\begin{matrix} CH(N.OH) \\ CH(N.OH) \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO = \begin{matrix} CH(N.OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} + CNH.$$

Dieselbe erleidet dann eine den von Lenkmann beobachteten Umlagerungen der Oxime in Säureamide analoge Veränderung, welche sich hier am einfachsten als das Resultat successiver Abspaltung und Anlagerung von Wasser interpretiren lässt:

$$\begin{matrix} CH(N.OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Eine sehr bequeme Darstellungsmethode ist in neuester Zeit angegeben [2]), nach welcher man Oxamäthanlösung (leicht zu erhalten durch Einleiten von Ammoniak in Oxaläther, s. u.) durch Ammoniakzusatz in oxaminsaures Ammoniak umwandelt

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + NH_3 + H_2O = \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

und aus demselben dann durch Salzsäure die freie Säure abscheidet.

Die Oxaminsäure, ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, besitzt alle Eigenschaften einer starken einbasischen Säure. Ihre Salze, um deren Kenntnis besonders Engström, Senarmont und Bacaloglio [3]) sich Verdienste erworben haben, sind zusammengesetzt nach den allgemeinen Formeln $\overset{I}{M}(C_2H_2O_3N)$ und $\overset{II}{M}(C_2H_2O_3N)_2$. Sie

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1888, XXI. S. 2990.
[2]) Berichte 1889, Bd. XXII.
[3]) Jahresbericht für Chemie 1856, S. 453; 1857, S. 296; 1860, S. 244.

krystallisiren meistens mit Krystallwasser. Ein besonders charakteristisches ist unter ihnen kaum vorhanden.

Die Ester der Oxaminsäure werden unter dem Namen Oxamethane zusammengefasst. Sie sind meist gut krystallisirende Körper, welche grössten Teils nach den allgemein bekannten Methoden erhalten werden. Dumas [1]) erhielt den Methylester durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester. Der Aethylester entsteht beim Einleiten von Ammoniak in Oxaläther [2]).

Substituirte Oxaminsäuren.

Wie der Wasserstoff der Amidogruppen im Oxamid ganz oder teilweise durch einwertige Reste ersetzt werden kann, so auch bei der Oxaminsäure. Eine allgemeine Bildungsweise solcher substituirter Oxaminsäuren ist die trockene Destillation von sauren Aminsalzen der Oxalsäure:

$$\begin{matrix} COOH.HNHR \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH.R \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Wurtz [3]) stellte im Jahre 1850 auf diese Weise aus saurem Methylamin- und Aethylaminoxalat die Methyl- und Aethyloxaminsäure dar, deren Aethylester Wallach und Wert [4]) gewannen. Zu den ersten disubstituirten Oxaminsäuren kam 1861 Hofmann [5]), indem er Dimethylamin und Diäthylamin auf Oxaläther wirken liess:

$$\begin{matrix} CO|OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \overline{H|NR_2} = \begin{matrix} CO.NR_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Die zunächst entstehenden Aethylester, das Dimethyloxamäthan und das Diäthyloxamäthan wurden durch Verseifen in

[1]) Annales de Chim. et de Phys. Tom. 15. p. 46.
[2]) l. c.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III. Tom. 30. p. 464.
[4]) Annalen der Chemie 1874. Bd. 184. S. 1.
[5]) Jahresbericht für Chemie 1861. S. 495; 1862, S. 329.

die freien Säuren übergeführt. Duvillier [1]) gewann auf dieselbe Weise ein höheres Homologes, die Isopropyloxaminsäure.

Barboglio und Ossikowsky [2]) brachten Chloroxalsäureäthylester mit Acetamid zusammen und führten so das Radikal der Essigsäure in die Oxaminsäure ein:

$$\begin{array}{l} CO\,Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ NH.CO.CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO.NH.CO.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl.$$

Dieselbe Acetyloxaminsäure erhielt Kretschmar und Salomon [3]) aus Acetylchlorid und Oxamäthan:

$$\begin{array}{l} CONH\,H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Cl\,OC.CH_3 = \begin{array}{l} CO.NH.CO.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl.$$

Letzterer führte auch durch Erhitzen von Chloroxalsäureäthylester mit Oxamäthan das Radikal der Oxalsäure ein und erhielt die Oxaloxaminsäure [4])

$$\begin{array}{l} CO.NH.CO.COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array}$$

Schon im Jahre 1847 hatte Laurent und Gerhardt [5]) durch Schmelzen von Anilin mit einem Überschuss von Oxalsäure eine Oxaminsäure dargestellt, in welcher ein Wasserstoffatom durch den Benzolrest C_6H_5 — ersetzt ist. Diese Phenyloxaminsäure, gewöhnlich Oxanilsäure genannt, ist das erste Glied der durch aromatische Gruppen substituirten Oxaminsäuren. Dieselben lassen sich ebenfalls aus Oxaläther und den betreffenden Aminen gewinnen, wie zuerst Ballo [6]) im

[1]) Annales de Chimie et de Phys. Bd. 23. p. 312.
[2]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1872, V. S. 667.
[3]) Journal für praktische Chemie, Bd. 9. S. 299.
[4]) Journal für praktische Chemie, Bd. 9. S. 290.
[5]) Annales de Chim. et de Phys. Ser. III. Tom. 24. p. 166.
[6]) Berichte 1873, VI. S. 247.

Jahre 1873 darthat, indem er Oxaläther mit α-Naphtylamin erhitze und so die α-Naphtyloxaminsäure gewann. Nach derselben Methode kam Klinger [1]) kurz darauf zur Oxanilsäure. Letztere zerfällt beim Erhitzen nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ COOH \\ | \\ CO.NH.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_5 \end{matrix} + CO_2 + CO + H_2O.$$

Die Nitroderivate derselben, teils erhalten durch Erhitzen von Nitranilin mit Oxaläther, teils durch direktes Nitriren der Oxanilsäure, studierten Hübner und Herf [2]) sowie Aschan [3]).

Klusemann [4]) trug m-Phenylendiamin in kochende Oxalsäurelösung und es bildete sich nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} NH.C_6H_4.NH_2 =$$

$$\begin{matrix} CO.NH.C_6H_4.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

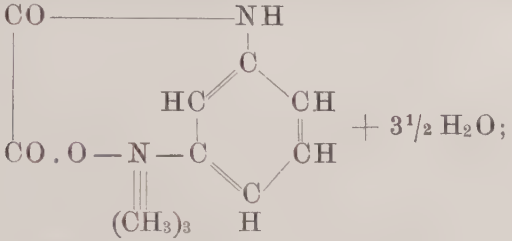
die m-Phenylenoxaminsäure.

Griess [5]) machte dieselbe zum Gegenstand weiterer Versuche. Indem er dieselbe mit Methylalkohol und Kalilauge behandelte, gelang es ihm, die durch punktirte Linien bezeichneten Wasserstoffe

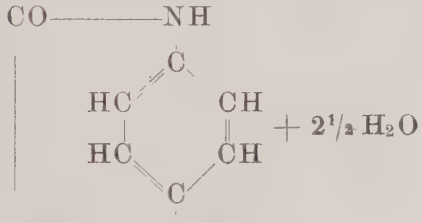
$$\begin{matrix} CO.NH.C_6H_4.N \\ | \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} H_2 \\ \\ \\ \end{matrix}$$

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 184. S. 263.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 209. S. 167.
[3]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1885, XVIII. S. 2936.
[4]) Berichte 1874, VII. S. 1263.
[5]) Berichte 1885, XVIII. S. 2408.

durch Methylgruppen zu ersetzen, und durch eine intramolekulare Atomumlagerung entstanden neue Körper mit basischen Eigenschaften, denen er den Gesammtnamen „Acidammoniumbasen“ beilegte. Den aus m- und p-Phenylenoxaminsäure entstehenden Gliedern kommt folgende Struktur und Nomenklatur zu:



Meta-Oxalamidotrimethylphenylammonium.



Para-Oxalamidotrimethylphenylammonium.

Sendtner [1]) stellte Versuche mit p-Amidodimethylanilin an und erhielt durch Kochen desselben mit überschüssigem Oxaläther neben Di-p-amidodimethylphenyloxamid den p-Dimethylamidooxanilsäureester in gelben Blättchen, aus dem durch Verseifen die freie Säure gewonnen wurde:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Durch Behandeln des Aethylesters mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung erhielt er schöne rothe Nadeln, welche sich als ein Nitroprodukt auswiesen:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_3\,.\,(NO_2)\,.\,N\,.\,(CH_3)_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1879. Bd. XII. S. 530.

Das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzte Klinger [1]) durch die Acetylgruppe, indem er Oxanilăthan mit überschüssigem Acetylchlorid längere Zeit erhitzte. Die entstehende Verbindung, die Acetyloxanilsäure hat die Formel

$$\begin{array}{l} CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Derselbe stellte auch ein höheres Homologes der Oxanilsäure, die p-Tolyloxaminsäure aus Oxaläther und p-Toluidin dar, wie auch Mauthner und Suida [2]) die ps-Cumyloxaminsäure kennen lehrten.

Als Substitutionsprodukte der Oxaminsäure müssen auch die Oxalamidobenzoësäuren aufgefasst werden. Die Orthosäure (o-Benzamoxalsäure, Oxalylanthranilsäure, Kyanursäure.) entsteht beim Erhitzen von o-Amidobenzoësäure mit Oxalsäure [3]):

$$\begin{array}{l} CO|OH \quad H|NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ | \quad + \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Friedländer und Ostermeyer [4]) beobachteten ihre Entstehung bei der Oxydation von Carbostyril mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Andere Darstellungsmethoden sind Oxydation von Tetrahydrochinolin [5]), Kyanurin oder Kyanurinsäure [6]) und α-Phenylchinolin [7]) mit Chamäleon. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie durch Wasseraufnahme in ihre Kom-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 184. S. 268.
[2]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1888, Bd. XXI Ref. S. 791.
[3]) Kretschy, Monatshefte für Chemie, Bd. 5. S. 30.
[4]) Berichte 1888, XIV. S. 1916; 1882, XV. S. 332.
[5]) Hofmann und Königs, Berichte 1883, XVI. S. 734.
[6]) Kretschy, Monatshefte. Bd. 4. S. 157.
[7]) Claus und Collischon, Berichte 1886, XIX. S. 2767.

ponenten. Ihr Monoäthylester wird auch durch Oxydation von Indoxylsäureester mit Chromsäure erhalten [1]):

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\end{>}C(OH).COOC_2H_5 + O =$$

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}COOH\\NH.CO.COOC_2H_5.\end{matrix}\end{>}$$

Die m-Benzamoxalsäure entsteht aus m-Amidobenzoësäure und Oxalsäure [2]), sowie durch Kochen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit Wasser:

$$\begin{matrix}C(NH).NH.C_6H_4.COOH\\|\\CN\end{matrix} + 3H_2O =$$

$$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_4.COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 2NH_3.$$

Wird m-Amidobenzamid mit alkoholischem Oxaläther erhitzt [3]), so bildet sich die Verbindung

$$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_4.CO.NH_2\\|\\COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Endlich ist zu den Substitutionsderivaten der Oxaminsäure noch die Oxalursäure

$$\begin{matrix}CO.NH.CO.NH_2\\|\\COOH\end{matrix}$$

zu zählen, welche aus dem Oxalylharnstoff durch Wasseraufnahme entsteht und durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° wieder in denselben zurückgeführt werden kann. Ihr Aethylester kann synthetisch aus Chloroxalsäureester und Harnstoff erhalten werden:

---

[1]) Bayer, Berichte der deutsch-chem. Ges. 1882, XV. S. 777.
[2]) Griess, Berichte 1885, XVIII. S. 2412.
[3]) Schiff, Berichte 1884. S. 401.

$$\begin{array}{l} CO\boxed{Cl \qquad H}.NH-CO-NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \quad = \quad \begin{array}{l} CO.NH.CO.NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl.$$

Die freie Säure zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Wasser in Oxalsäure und Harnstoff.

Thiooxaminsäure.

Das Thioderivat bildet sich nach Weddige [1]) durch Sättigen von Cyanameisensäureester mit Schwefelwasserstoff:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CN \end{array} + H_2S = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CS.NH_2. \end{array}$$

Die freie Säure ist unbeständig und nur in ihren Salzen und Estern bekannt.

Chlorderivate der Oxaminsäuren.

Wie Wallach und seine Schüler die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamid und seine Substitutionsprodukte untersuchten, so zogen sie auch die Wirkung dieses Reagens auf Oxaminsäure in den Bereich ihrer Studien. Bereits 1870 hatte Henry [2]) Phosphorpentachlorid auf Oxamäthan einwirken lassen, ohne jedoch zu einem sicheren Resultate zu gelangen. Wallach [3]) fand bei seinen Versuchen, dass die Reaktion zwischen diesen beiden Körpern nach folgender Gleichung verlaufe:

$$\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2.NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + POCl_3.$$

---

[1]) Journal für praktische Chemie, 2. Serie. Bd. 9. S. 133.
[2]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1872, V. S. 946.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 184. S. 1 ff.

Der entstehende Körper, das Oxamäthanchlorid ist an der Luft sehr unbeständig und geht durch Verlust eines Moleküls Salzsäure in ein Imidchlorid über:

$$\begin{array}{l} CCl_2 \cdot NH_2 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CCl = NH \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + HCl.$$

Wird letzteres über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet es noch ein Molekül Salzsäure ab, und es entsteht Cyankohlensäureester:

$$C \equiv N$$

$$COO\,C_2H_5.$$

Klinger stellte es sich sodann zur Aufgabe, die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf substituirte Oxamäthane von der Formel

$$CO \cdot NHR$$

$$COO\,C_2H_5$$

zu studieren, ob er vielleicht aus ihnen basische Körper, wie aus Oxamiden erhalten könne. Er begann mit solchen, in denen R einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, nämlich mit dem Phenyl- und Tolyloxamäthan. Er fand, dass auch in diesen Verbindungen der dem Säureamid zugehörige Sauerstoff durch Chlor ausgetauscht werden könne, z. B.:

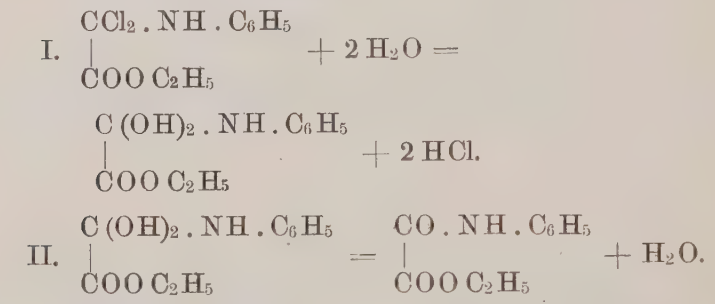
$$CCl_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

$$COO\,C_2H_5,$$

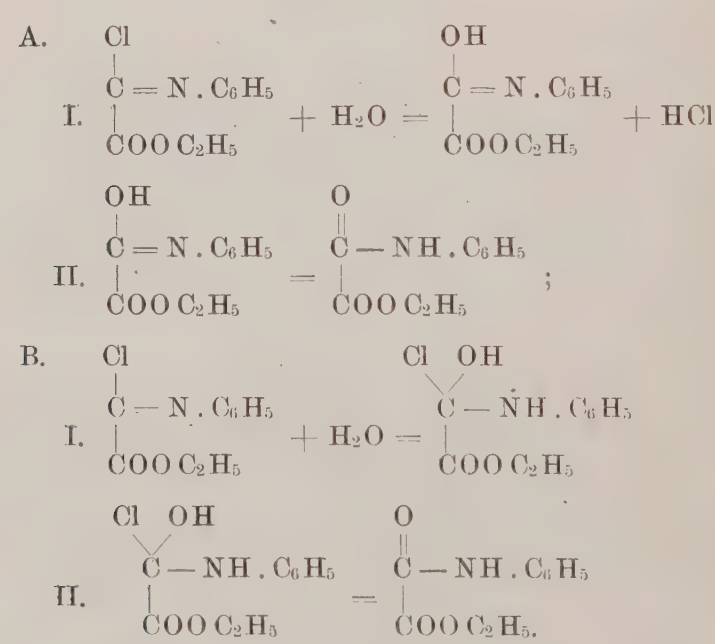
ferner dass die so erhaltenen Amidchloride durch Verlust eines Moleküls Salzsäure in Imidchloride übergehen, welche jedoch nicht durch Verlust eines weiteren Moleküls Salzsäure nach Analogie der Oxamide Produkte mit basischen Eigenschaften liefern. Spätere Versuche, die er mit Aethyloxamäthan anstellte, führten ihn zu ganz analogen Resultaten; einen basischen Körper konnte er auch hier nicht erhalten.

Die auf die angeführte Weise aus den Oxaminsäuren entstandenen Amid- und Imidchloride sind ungemein unbe-

ständig; schon an der Luft tritt eine Umsetzung in Salzsäure und das betreffende Oxaminsäurederivat ein. Nach Klinger [1]) lässt sich diese Rückwandlung des Amidchlorides durch folgende Gleichungen ausdrücken:

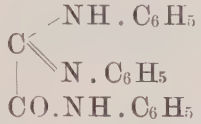


Die entsprechende Oxydation des Imidchlorides kann auf zweierlei Weise vor sich gehen:

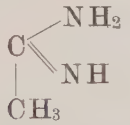


[1]) Annalen der Chemie. Bd. 184. S. 278.

Erwähnenswert ist noch die Einwirkung von Anilin auf das Amid- oder Imidchlorid des Phenyloxamäthans. Werden beide zusammengebracht, so tritt lebhafte Reaktion ein und die braungelbe Flüssigkeit erstarrt zu einer Krystallmasse, welche aus Oxamid und einem neuen Körper, ein Anilid von der Formel



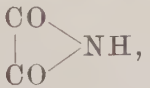
besteht [1]). Letzter Körper gehört zu der Klasse von Basen, deren zuerst bekanntes Glied das von Strecker dargestellte Acetdiamin



bildet und deren aromatische Derivate vorzüglich A. W. Hofmann darstellte. Dieselben sind in neuester Zeit als „Amidine“ von Wallach, Hofmann und Bernthsen eingehend untersucht.

V. Oximid.

Werden dem sauren Ammoniumoxalat zwei Moleküle Wasser entzogen, so resultirt die Verbindung



das Oxalimid oder Oximid.

Es ist dargestellt 1886 von Ost und Mente [2]), indem sie der Oxaminsäure ein Molekül Wasser mit Phosphoroxy-

[1]) Klinger, l. c.

[2]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1886. Bd. XIX. S. 3229.

chlorid entzogen. Der Körper krystallisirt in schönen glänzenden Prismen, reagirt neutral und ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem mehr, am besten jedoch in sehr verdünntem Ammoniak löslich.

Mit konzentrirtem wässerigen Ammoniak verbindet er sich zu Oxamid:

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2. \end{matrix}$$

Mit Wasser gekocht zerfällt es in Oxalsäure und Oxamid. Diese Zersetzung ist so zu erklären, dass mit Wasser zuerst Oxalsäure und Ammoniak gebildet wird:

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 2\,H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

Das gebildete Ammoniak wirkt dann in der Weise, wie oben angegeben, auf unverändertes Oximid und bildet Oxamid. Mehr ist von diesem Körper bislang nicht bekannt.

In vorhergehender theoretischen Abhandlung, welche bei dem beschränkten Raum einer Dissertation selbstverständlich keine erschöpfende sein konnte, wurde versucht einen Ueberblick über die bekannten stickstoffhaltigen Derivate der Oxalsäure zu geben. Meine Versuche, die ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann mit Chloroxalsäureester und Benzenylamidoxim anstellte, führten zu einem neuen solchen Derivat der Oxalsäure, welches sich allerdings nicht von einem Ammoniumsalz direkt theoretisch ableiten lässt. Im folgendem sei es mir gestattet, meine Versuche, sowie deren Resultate mitzuteilen.

II.

Experimenteller Teil.

Das Benzenylamidoxim für die folgenden Untersuchungen wurde nach der von F. Tiemann und P. Krüger [1]) angegebenen Methode erhalten.

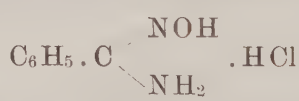
Das Aethyloxalsäurechlorid wurde dargestellt durch Destillation des Reaktionsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäthylester unter stark vermindertem Druck und Erhitzen des Destillates auf 165—170°, eine sehr bequeme Methode, welche Anschütz [2]) angegeben hat. Da das Chlorid den Uebelstand besitzt, sich in sehr kurzer Zeit zu zersetzen und so ein Experimentiren erschwert, wurde dasselbe in einer gleichen Gewichtsmenge Chloroform gelöst und in dieser Lösung angewandt. Durch dieses Verfahren kann man das Chlorid lange Zeit unzersetzt aufbewahren und bequem mit demselben Versuche anstellen.

Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Benzenylamidoxim.

Zu einer Auflösung von zwei Molekülen Benzenylamidoxim in nur so viel Chloroform, dass bei einer Abkühlung auf 5—10° sich nichts ausscheidet, wird aus einem Tropftrichter langsam unter guter Kühlung und Umrühren ein Molekül Chloroxalsäureäthylester gegeben. Die Reaktion tritt

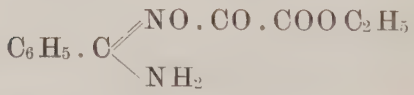
[1]) Berichte der deutsch-chem. Ges. 1885, XVII. S. 128.
[2]) Berichte 1887, XIX. S. 2159.

augenblicklich ein. Jeder Tropfen des Chlorids verursacht in der Chloroformlösung eine Trübung und Abscheidung eines körnigen, etwas kleberigen Niederschlages, welcher gegen Ende der Reaktion so stark geworden ist, dass er die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Hat man nicht gut gerührt, so scheidet sich kein Niederschlag ab, sondern ein schwach gelbliches Oel, welches auf der Oberfläche schwimmt. In beiden Fällen lasse man nach beendeter Reaktion das Gefäss etwa eine halbe Stunde lang stehen, achte jedoch darauf, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. In dieser Zeit wird das Oel zu einer weissen Krystallmasse. Dann filtrire man die Chloroformlösung von dem erhaltenen Niederschlage oder erstarrtem Oele ab und wasche letztere dann einige Mal mit Chloroform. Nach vollständigem Verflüchtigen des letzteren ist der Niederschlag zu einem etwas kleberigen Kuchen geworden. Dieser besteht ausser geringen Mengen unbekannter Substanzen der Hauptsache nach aus zwei verschiedenen Produkten, welche man durch Behandeln mit Wasser trennt. Ein Teil löst sich in demselben, während der andere als weisse körnige Masse zurückbleibt. Man filtrire und dampfe das Filtrat zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 185° schmilzt und sich als salzsaures Benzenylamidoxim



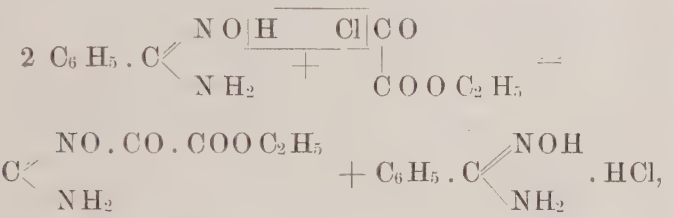
ausweist. Der in Wasser unlösliche Teil ist ein neuer Körper.

Benzenylamidoximoxalsäureäthylester.



Man löse den in Wasser unlöslichen Teil in wenig absolutem Alkohol und fälle mit Wasser. Nach zwei bis drei-

maligem Fällen erhält man kleine weisse, ziemlich glänzende Krystallnadeln, welche sich bei 118° plötzlich zersetzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin; wenig löslich in Aether, aus dem sie beim Verdunsten in mikroskopischen Nadeln zurückbleibt. In Alkohol löst sie sich mit Leichtigkeit. Sie ist aus Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureester neben salzsaurem Benzenylamidoxim nach folgender Gleichung entstanden:



und demnach als Benzenylamidoximoxalsäureäthylester aufzufassen. Dass wirklich der Wasserstoff der Oximidgruppe durch den Rest des Chloroxalsäureäthylesters ersetzt ist, geht daraus hervor, dass die neue Verbindung nicht mehr die sauren Eigenschaften des Benzenylamidoxims besitzt, so dass sie einer ätherischen Lösung durch Alkali nicht mehr entzogen werden kann.

Elementaranalyse:

I. 0,2520 g Substanz lieferten 0,5114 g Kohlensäure und 0,1147 g Wasser.

II. 0,1260 g Substanz lieferten 0,2559 g Kohlensäure und 0,0574 g Wasser.

III. 0,1685 g Substanz lieferten 0,3408 g Kohlensäure und 0,0697 g Wasser.

IV. 0,1198 g Substanz lieferten 13,0 ccm Stickstoff bei 14° und 758,6 mm Barometerstand.

V. 0,1673 g Substanz lieferten 18,9 ccm Stickstoff bei 15° und 760,6 mm Barometerstand.

	Berechnet für		Versuch:				
$C_{11}H_{12}N_2O_4$			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{11}	132	55,93	55,32	55,76	55,71	—	—
H_{12}	12	5,08	5,07	5,23	5,03	—	—
N_2	28	11,86	—	—	—	12,08	11,91
O_4	64	27,13	—	—	—	—	—
	236	100,00.					

So sorgsam man bei der Darstellung dieses neuen Körpers jede Temperaturerhöhung über 20° vermeiden muss, so ist er doch, sobald er rein vorliegt, ziemlich beständig.

Wird er mehrere Tage hindurch mit Wasser digerirt, so geht er allmählich in Lösung; aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich sodann ein anderer Körper in Blättchen ab, welcher den Schmelzpunkt 159° besitzt. Es ist eine Verbindung der Oxalsäure mit Benzenylamidoxim.

Elementaranalyse:

I. 0,1876 g Substanz lieferten 0,3282 g Kohlensäure und 0,0741 g Wasser.

II. 0,1702 g Substanz lieferten 18,0 ccm Stickstoff bei 14° und 765,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für		Versuch:	
$C_9H_{10}O_5N_2$			I.	II.
C_9	108	47,79	47,71	—
H_{10}	10	4,42	4,37	—
O_5	80	35,40	—	—
N_2	28	12,39	—	12,54
	226	100,00.		

Die analytischen Werte ergeben eine Verbindung von einem Molekül Amidoxim mit einem Molekül Oxalsäure, es hat sich also oxalsaures Benzenylamidoxim gebildet. Man kann die Umwandlung durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser nach folgender Gleichung erklären:

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO . CO . COO\,C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases} + 2\,H_2O =$$

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NOH & COOH \\ NH_2 & COOH \end{cases} + C_2H_5 . OH.$$

Eine analoge Umwandlung geht durch verdünnte Alkalien in wenigen Stunden vor sich.

Was die Ausbeute an diesem neuen Körper aus Benzenylamidoxim angeht, so gelang es mir selbst beim sorgfältigsten Arbeiten nicht, mehr wie 8—10% vom Gewicht des Benzenylamidoxims zu erhalten. Noch geringer wurde die Ausbeute, sobald ich mehr wie 10 g Amidoxim zugleich verarbeitete.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäureaethylester.

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO \\ \\ N \end{cases} > C - COO\,C_2H_5$$

Lässt man die bei der Darstellung des eben beschriebenen Körpers gewonnene Chloroformlösung (S. 40) freiwillig verdunsten, so hinterbleibt entweder eine weisse krystallinische Masse, oder ein wasserheller dicker Syrup; letzterer wird jedoch unter der Luftpumpe in wenigen Tagen ebenfalls krystallinisch. Man nehme den Rückstand in wenig Alkohol auf, setze so viel Wasser zu bis eben eine dauernde Trübung bleibt. Nach einigen Stunden haben sich verfilzte Krystallnädelchen abgeschieden, welche man nochmals aus Alkohol fällt und dann aus absolutem Alkohol durch allmähliches Verdampfenlassen in schönen bis $^1/_2$ cm langen Nadeln vom konstantem Schmelzpunkt 51° erhält.

Dieselbe Verbindung erhält man auch durch direktes Zusammenbringen von Benzenylamidoxim und Chloroxalsäure-

ester. Beim Erhitzen resultirt eine feste Krystallmasse, welche aus salzsaurem Benzenylamidoxim und diesem Körper besteht. Beide trennt man durch Behandeln mit Wasser.

Eine dritte Darstellungsweise ist die aus Benzenylamidoximoxalsäureäthylester. Wie schon oben angegeben, zersetzt sich letzterer plötzlich bei 118°. Es bleibt dabei ein gelb bis hellbraun gefärbtes Oel zurück, welches unter der Luftpumpe erstarrt, und aus dem durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ebenfalls Nadeln erhalten werden können, welche bei 51° schmelzen.

Elementaranalyse [1]):

I. 0,2563 g Substanz lieferten 0,5678 g Kohlensäure und 0,1092 g Wasser.

II. 0,1702 g Substanz lieferten 18 ccm Stickstoff bei 14° und 765,5 mm Barometerstand.

III. 0,1439 g Substanz lieferten 0,3192 g Kohlensäure und 0,0588 g Wasser.

IV. 0,1198 g Substanz lieferten 13,3 ccm Stickstoff bei 14° und 758,6 mm Barometerstand.

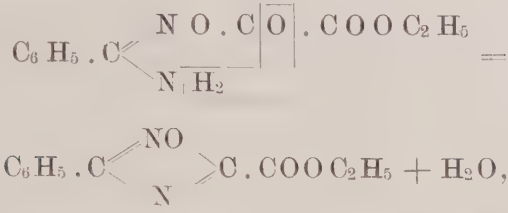
V. 0,1651 g Substanz lieferten 0,3667 g Kohlensäure und 0,0665 g Wasser.

VI. 0,1823 g Substanz lieferten 19,9 ccm Stickstoff bei 14° und 763 mm Barometerstand.

Berechnet für			Versuch:					
C_{11}	H_{10} N_2 O_3		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{11}	132	60,55	60,42	—	60,50	—	60,57	—
H_{10}	10	4,59	4,74	—	4,55	—	4,48	—
N_2	28	12,84	—	12,74	—	13,08	—	12,93
O_3	48	22,02	—	—	—	—	—	—
	218	100,00.						

[1]) Es wurden die Produkte aller drei Darstellungsmethoden analysirt; je zwei Analysen gehören zusammen.

Diese Verbindung hat die Elemente eines Moleküls Wasser weniger, als die vorherbeschriebene und kann auch aus derselben direkt gewonnen werden. Es liegt nun die Annahme nahe, dass die Bestandteile des Wassers aus dem Benzenylamidoximoxalsäureäthylester unter Bildung des Azoximringes nach folgender Gleichung ausgetreten sind:



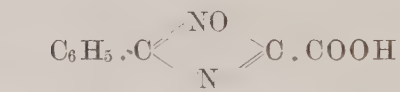
welche Vermutung mit der Beständigkeit dieses Körpers und der aus ihm dargestellten vollständig übereinstimmt.

Bei der Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Benzenylamidoxim gehen also zwei Reaktionen neben einander von statten. Es bildet sich Benzenylamidoximoxalsäureester, der zum Teil Wasser abspaltet und in Benzenylazoximmethenylkarbonsäureester übergeht. Das abgespaltete Wasser dürfte auch wohl die Ursache der geringen Ausbeute sein, indem sich der Chloroxalsäureester mit demselben zersetzt und in Salzsäure und Oxalsäure zerfällt. Mit dieser Vermutung stimmt auch folgende Beobachtung überein. Hat die Chloroformlösung eine höhere Temperatur wie 20°, so ist neben dem salzsauren Benzenylamidoxim kaum eine Spur von Benzenylamidoximoxalsäureester zu finden, sondern er ist gänzlich in das zweite Produkt übergegangen. Aber trotzdem ist die Menge des zweiten Produktes nicht grösser, sondern eher geringer. Dieses lässt sich recht gut durch die im Anfange der Reaktion abgespaltete Wassermenge erklären, welche die folgenden Tropfen des Chlorides nicht mehr im Sinne der oben angeführten Gleichung wirken liess, sondern einfach eine Zersetzung herbeiführte. Es ist daher gerathen, bei der Darstellung mit kleinen Mengen Amidoxim zu arbeiten. Ich wandte bei meinen Versuchen je 5 g desselben an und erhielt

daraus nur etwa $^1/_2$ g unreinen Benzenylazoximmethenylkarbonsäureester.

Derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas mehr in heissem; er löst sich leicht in Aether und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, aus welchem er in rhombischen Tafeln krystallisirt. Benzol und Ligroin nehmen den Körper ebenfalls ziemlich leicht auf. Er schmilzt, wie schon oben angegeben bei 51°; erhitzt man weiter, so verwandelt er sich bei etwa 260° in Dampf und destillirt unzersetzt, nur ein sehr geringer Teil verkohlt, wenn zu schnell erhitzt wird.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäure.



Zur Darstellung der freien Säure erwärme man den Aethylester mit Kalilauge bis sich derselbe gänzlich gelöst hat, koche dann einmal auf und setze zu der noch heissen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Lässt man nun langsam erkalten, so scheiden sich kleine perlmutterglänzende Blättchen aus. Nach vollständigem Erkalten filtrire man ab und schüttele das Filtrat noch mit Aether aus, der beim Verdunsten die freie Säure in Nadeln hinterlässt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt konstant bei 98°.

Elementaranalyse:

I. 0,1464 g Substanz lieferten 0,3045 g Kohlensäure und 0,0424 g Wasser.

II. 0,1803 g Substanz lieferten 0,3760 g Kohlensäure und 0,0529 g Wasser.

III. 0,2109 g Substanz lieferten 26,8 ccm Stickstoff bei 15,5° und 762,4 mm Barometerstand.

IV. 0,1632 g Substanz lieferten 20,5 ccm Stickstoff bei 15° und 761 mm Barometerstand.

Berechnet für			Versuch:			
C_9 H_6 N_2 O_3			I.	II.	III.	IV.
C_9	108	56,84	56,73	56,88	—	—
H_6	6	3,16	3,22	3,26	—	—
N_2	28	14,74	—	—	14,95	14,78
O_3	48	25,26	—	—	—	—
	190	100,00.				

Die Benzenylazoximmethenylkarbonsäure ist löslich in Aether und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, jedoch ziemlich leicht in heissem. In Chloroform und Ligroin löst sie sich nicht. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht oder nur sehr schwer flüchtig. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Verkohlung ein.

Salze der Benzenylazoximmethenylkarbonsäure.

Das Kaliumsalz

wurde aus dem Benzenylazoximmethenylkarbonsäureäthylester erhalten, indem derselbe mit verdünnter Kalilauge kurze Zeit gekocht wurde. Beim Erkalten der klaren Lösung schiesst das Kaliumsalz in langen Nadeln an, welche abfiltrirt und mit absoluten Alkohol gewaschen werden. Geschieht die Abkühlung schnell, so fällt das Salz als krystallinisches Pulver. Zur Analyse wurde es zweimal aus Wasser, in dem es leicht löslich ist umkrystallisirt und im Exsiccator bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0,1541 g lieferten 0,1631 g Kaliumplatinchlorid.

Berechnet für		Gefunden:
C_9 H_5 N_2 O_3 K		
K	17,11	17,02

Bringt man zu einer heissen, ziemlich konzentrirten Lösung von Kaliumkarbonat eine heisse wässerige Lösung der freien Säure, so tritt Kohlensäure-Entwickelung auf und beim Erkalten scheidet sich ebenfalls das Kaliumsalz ab.

Das Calciumsalz

erhält man durch Auflösen der freien Säure in Kalkwasser. Zur Abscheidung des überschüssigen Kalkes leitet man in der Wärme Kohlensäure ein und filtrirt dann. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Konzentriren auf dem Wasserbade das Calciumsalz in kleinen Prismen aus, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Das im Exsiccator getrocknete Salz zeigte beim Erhitzen einen Gewichtsverlust und wurde daher bis zu konstantem Gewicht auf 120° erhitzt.

0,3678 g des lufttrockenen Salzes verloren dabei an Krystallwasser 0,0152 g.

0,3526 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,0478 Kalk.

Berechnet für $(C_9H_5N_2O_3)Ca + H_2O$		Gefunden:	
H_2O	4,13	4,13	—
Ca	9,66	—	10,13.

Das Silbersalz

fällt als schweres weisses Pulver, wenn man eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt. Es ist unlöslich in Wasser, färbt sich beim Kochen schmutzig gelb und am Lichte bei längerem Stehen schwarz. Es löst sich sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure.

0,1256 g Silbersalz lieferten 0,0340 g metallisches Silber.

Berechnet für $C_9H_5N_2O_3Ag$		Gefunden:
Ag	27,20	27,08.

Das Kupfersalz

fällt als hellblaugrünes Pulver beim Versetzen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat.

0,4323 g im Exsiccator getrockneten Salzes lieferten 0,0772 g Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_9 H_5 N_2 O_3) Cu$	Gefunden:
Cu 14,28	14,32.

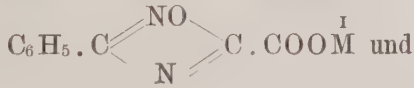
Das Bleisalz

erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat bildet ein schweres weisses Pulver. Die Analyse zeigte, dass ein basisches Salz vorliegt.

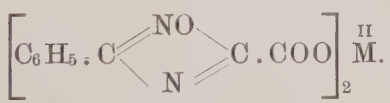
0,3803 g des im Exsiccator getrockneten Salzes lieferten 0,2058 g Bleioxyd.

Berechnet für $(C_9 H_5 N_2 O_3)_2 Pb . Pb (OH)_2$	Gefunden:
Pb 50,12	50,23.

Die Salze der Benzenylazoximmethenylkarbonsäure sind also zusammengesetzt nach den allgemeinen Formeln

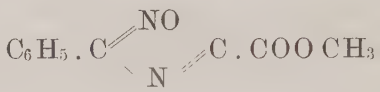


und



Unlöslich in Wasser sind die Salze der Schwermetalle, schwer löslich die der Erdalkalien, leicht löslich die der Alkalien.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäuremethylester.



Den Methylester suchte ich zu erhalten, indem ich die Lösung der freien Säure in Methylalkohol mit Salzsäuregas behandelte; allein dieses gelang nicht, die Säure blieb unverändert. Sodann digerirte ich das Silbersalz mit Methyljodid in einer Druckflasche bei 100° etwa zwei Stunden lang und auf diesem Wege erhielt ich das gewünschte Produkt. Der Inhalt der Druckflasche wurde mit Aether aufgenommen und letzterer nach dem Schütteln mit Alkali der Verdunstung ausgesetzt. Der Methylester blieb in schwach gefärbten Krystallen zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol seidenglänzend weiss wurden und kleine Blättchen bilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 38°.

Elementaranalyse:

I. 0,1138 g Substanz lieferten 0,2452 g Kohlensäure und 0,0393 g Wasser.

II. 0,1421 g Substanz lieferten 17.2 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$			Versuch: I.	II.
C_{10}	120	58,82	58,76	—
H_8	8	3,93	3,84	—
N_2	28	13,72	—	13,88
O_3	48	23,53	—	—
	204	100,00.		

Der Methylester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Bei 216° fängt er an zu sieden und verflüchtigt sich unzersetzt. Beim Wiederstarren bildet er kleine Nadeln.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäureäthylester.

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C . COO\,C_2H_5$$

Derselbe ist schon oben beschrieben, allein um zu erfahren, ob sich dieser Ester aus der freien Säure und dem entsprechenden Alkohol bilde, löste ich die Säure in absolutem Aethylalkohol und leitete Salzsäuregas ein. Allein ebenfalls ohne Erfolg. Sodann wurde wiederum das Silbersalz der Säure mit Jodäthyl in einer Druckflasche 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, und ich erhielt aus dem Reaktionsprodukt den Aethylester auf dieselbe Weise, wie den Methylester. Derselbe erwies sich in allen Beziehungen als identisch mit dem oben beschriebenen auf andere Weise erhaltenen Körper.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäurebenzylester.

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C . COO . CH_2 . C_6H_5.$$

Auch diesen Ester konnte ich nicht durch Behandeln der freien Säure mit Benzylalkohol und Salzsäuregas gewinnen. Ich schloss daher das Silbersalz mit Benzylchlorid in ein Rohr ein und digerirte 4 Stunden lang bei 200°. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Aether aufgenommen, und nach dem Verdunsten desselben blieben braune Krystalle zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Behandeln mit Tierkohle rein erhalten wurden. Der Benzylester bildet schöne lange Nadeln, welche bei 105° schmelzen.

Elementaranalyse:

I. 0,2118 g Substanz lieferten 0,5319 g Kohlensäure und 0,0823 g Wasser.

II. 0,1731 g Substanz lieferten 14,8 ccm Stickstoff bei 18° und 766,5 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3$			Versuch: I.	II.
C_{16}	192	68,57	68,49	—
H_{12}	12	4,29	4,33	—
N_2	28	10,00	—	10,01
O_3	48	17,14	—	—
	280	100,00		

In Wasser ist dieser Körper unlöslich, er wird ziemlich leicht aufgenommen von Aether und absolutem Alkohol, während Chloroform ihn gar nicht und Benzol ihn nur beim Sieden aufnimmt. Aus letzterem wird er durch Ligroin wieder gefällt. Bei einem Destillationsversuche stellte es sich heraus, dass der Benzylester bei etwa 210° anfängt sich zu färben und allmählich verharzt, während über 300° nur ein sehr geringer Teil unzersetzt überging. Der Rückstand bestand fast aus reiner Kohle, und es konnte weder durch Aether noch durch siedenden Alkohol etwas aus demselben extrahirt werden.

Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, scheinen die Ester der Benzenylazoximmethenylkarbonsäure sich nicht aus der freien Säure und dem entsprechenden Alkohole zu bilden, während ihre Entstehung aus dem Silbersalz und dem entsprechenden Alkylhaloid normal vor sich geht.

Die niederen Glieder destilliren unzersetzt, während die höheren kohlenstoffreicheren eine fast vollständige Zersetzung zu erleiden scheinen.

Benzenylazoximmethenylkarbonsäureamid.

Ich versuchte dieses Derivat der neuen Säure durch Behandeln des Aethylesters mit Ammoniak zu erhalten. Zuerst

wurde alkoholisches Ammoniak, in welchem der Aethylester gelöst war, bei gewöhnlicher Temperatur vier Tage lang sich selbst überlassen. Beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirte der Aethylester unverändert wieder aus. Sodann versuchte ich das Amid bei höherer Temperatur in Druckflaschen darzustellen. Wurde eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung mit dem Aethylester 4—5 Stunden lang auf 100° erwärmt, so trat eine Veränderung des Esters ein. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieben weisse Krystallkrusten zurück, welche aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich in weissen, centimeterlangen, durchsichtigen Krystallnadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt. Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung.

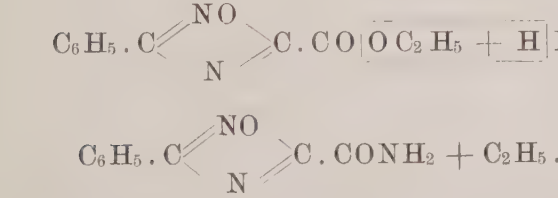
Elementaranalyse:

I. 0,1947 g Substanz lieferten 0,4071 g Kohlensäure und 0,0655 g Wasser.

II. 0,2032 g Substanz lieferten 39,7 ccm Stickstoff bei 23° und 768 mm Barometerstand.

	Berechnet für		Versuch:	
$C_9\,H_7\,O_2\,N_3$			I.	II.
C_9	108	57,14	57,02	—
H_7	7	3,70	3,75	—
O_2	42	22,23	—	22,38
N_3	32	16,93	—	—
	189	100,00.		

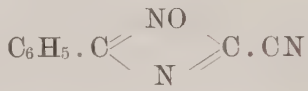
Der Körper ist entstanden nach der Gleichung:



Er ist unlöslich in Wasser und Alkali, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus dem im folgenden be-

schriebenen Chlorid entsteht durch Behandeln mit Ammoniumkarbonat ein Körper, welcher sich dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften nach ebenfalls als Amid erwies.

Bei einem Destillationsversuch, mit Phosphorsäureanhydrit, dem ich 2 g des Amids unterwarf, erhielt ich im Retortenhals eine äusserst geringe Menge eines gelblichen Pulvers, welches unrein bei 103° schmolz, einmal aus einigen Tropfen absolutem Alkohol umkrystallisirt, jedoch den Schmelzpunkt 114° hatte. Ob dieser Körper das Nitril



darstellte, konnte nicht entschieden werden, da das Material zu einer Analyse nicht ausreichte.

Benzenylazoximmethenylkarbonylchlorid.

Dieses Derivat entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz der Säure, welches man absolut trocken anwenden muss.

Zur Darstellung übergiesse man letzteres in einer Retorte, welche mit einem Kühler verbunden ist, mit Phosphoroxychlorid, von welchem man zweckmässig einen Ueberschuss anwendet. Die Reaktion ist energisch, von Zeit zu Zeit schüttele man das Gemenge, welches vollständig trocken bleibt, um. Zur Abdestillation des gebildeten Chlorides wird die Retorte nach Entfernung des Kühlers im Paraffinbade erhitzt. Bei 110° geht das überschüssige Phosphoroxychlorid über. Später destillirt zwischen 145 und 160° das gebildete Chlorid. Dasselbe wird rectificirt und bekommt den konstanten Siedepunkt 153—155°.

Trotz der mehrfachen Fraktion und des konstanten Siedepunktes hafteten ihm noch geringe Mengen Phosphoroxychlorid an, welche man durch den Geruch wahrnehmen konnte.

Elementaranalyse:

I. 0,1359 g Substanz lieferten 0,2585 Kohlensäure und 0,0285 g Wasser.

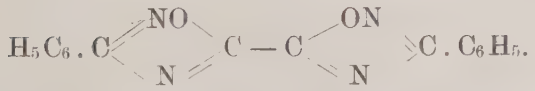
II. 0,1972 g Substanz lieferten 24 ccm Stickstoff bei 25° und 761,4 mm Barometerstand.

III. 0,2186 g Substanz lieferten 0,1513 g Silberchlorid.

	Berechnet für		Versuch:		
$C_9 H_5 N_2 O_2 Cl$			I.	II.	III.
C_9	108	51,80	51,88	—	—
H_5	4	2,39	2,33	—	—
N_2	28	13,55	—	13,68	—
O_2	32	15,23	—	—	—
Cl	35,5	17,03	—	—	17,12
	208,5	100,00.			

Das Benzenylazoximmethenylkarbonylchlorid ist eine wasserhelle schwerbewegliche Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt, jedoch bald Zersetzung erleidet. Es besitzt einen äusserst stechenden Geruch, sein Dampf reizt zum Husten und verursacht Kopfschmerzen. In Benzol und Chloroform ist es ziemlich löslich, während absoluter Aether und Alkohol es nur langsam aufnimmt. Mit Ammoniumkarbonat verrieben bildet es das oben beschriebene Amid.

Dibenzenyldiazoximoxalen.



In der Hoffnung ein Produkt obiger Zusammensetzung zu erhalten, liess ich das neue Chlorid auf Benzenylamidoxim

in analoger Weise wie bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthylesters einwirken. Allein bei diesen Versuchen entstand neben salzsaurem Amidoxim nur ein braunes harziges Produkt, aus dem nichts isolirt werden konnte. Ich suspendirte darauf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims in Chloroform und gab die berechnete Menge des Chlorids hinzu.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand selbst bei tagelangem Stehen keine Einwirkung statt. Die Mischung wurde sodann im Wasserbade auf etwa 40° mehrere Stunden erwärmt. Das Natriumsalz verschwand allmählich, und an seine Stelle traten Chlornatriumkrystalle, anzeigend, dass eine Reaktion vor sich gehe. Zugleich färbte sich die Flüssigkeit gelb. Nach einigen Stunden wurde das Chlornatrium abfiltrirt und die Chloroformlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine hellbraun gefärbte Krystallmasse zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Tierkohle allerdings bedeutend weisser wurde, aber nicht farblos erhalten werden konnte.

Elementaranalyse:

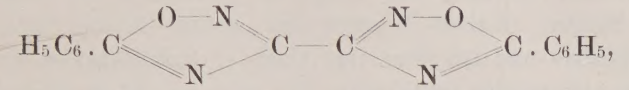
I. 0,1016 g Substanz lieferten 0,3454 g Kohlensäure und 0,0876 g Wasser.

II. 0,1423 g Substanz lieferten 17,5 ccm Stickstoff bei 24° und 762,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4O_2$		Versuch: I.	II.
C_{16}	192	66,21	66,19	—
H_{10}	10	3,44		—
N_4	56	19,31	—	19,49
O_2	32	11,04	—	—
	290	100,00.		

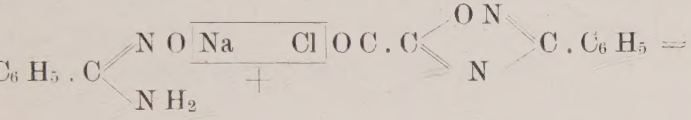
Ich nenne die vorstehende Verbindung Dibenzenyldia-

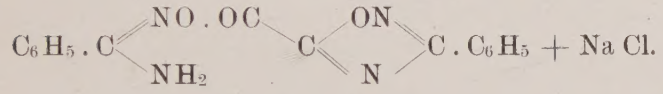
zoximoxalen, um sie von dem von W. Zinkeisen [1]) dargestellten, damit isomeren Oxalendiazoximdibenzenyl,

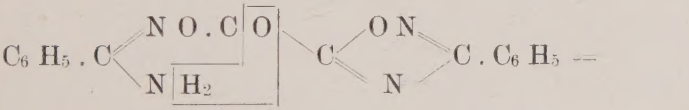


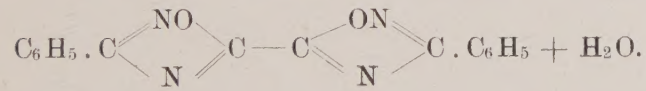
zu unterscheiden. Ein meiner Verbindung analog konstituirtes Derivat der Bernsteinsäure hat wahrscheinlich O. Schulz [2]) erhalten, konnte aber der geringen davon erhaltenen Menge wegen dasselbe nicht zur Analyse bringen.

Die Bildung des Körpers dürfte auch hier wohl in zwei Phasen vor sich gegangen sein, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:









Da die Reaktion jedoch nicht in der Kälte vor sich geht, so spaltet das zuerst entstandene Produkt Wasser ab und geht sofort in das zweite über.

---

[1]) Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 1889, XXII. S. 2948.

[2]) Berichte 1885, XVIII. S. 2463.

Das Dibenzenyldiazoximoxalen bildet schwach braun gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte 142°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin. Unlöslich in Chloroform und Benzol. Kaltes Wasser löst wenig, heisses mehr von dem Körper und aus letzterem kann er umkrystallirt werden. Er ist vollständig indifferent, löst sich sowohl in Säuren wie Alkalien beim Erhitzen, fällt beim Erkalten jedoch wieder unverändert aus.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Winter-Semester 1888/89 und Sommer-Semester 1889 im I. chem. Universitätslaboratorium der Universität Berlin auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann ausgeführt. Diesem, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich für die in liebenswürdigster Weise erwiesene Unterstützung und Teilnahme meinen herzlichsten Dank aus.

Ebenso ergreife ich die Gelegenheit allen meinen Lehrern, besonders Herrn Prof. Dr. H. Satkowsky in Münster i. W. meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.